

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Charles BÉCHARD

Ingénieur-chimiste I. C. P.

1^{re} THÈSE. — Formation et Structure des Alliages électrolytiques.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenu le

1939, devant la Commission d'examen.

MM. JOB, *Président.*

CABANNES

AUDUBERT

} *Examineurs.*

Disp. Soutenance
I. M 16 Sept. 1939

PARIS

HERMANN & C^{ie}, ÉDITEURS

6, rue de la Sorbonne

1939

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Charles BÉCHARD

Ingénieur-chimiste I. C. P.

1^{re} THÈSE. — Formation et Structure des Alliages électrolytiques.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1939, devant la Commission d'examen.

MM. JOB, *Président.*

CABANNES

AUDUBERT

} *Examineurs.*

PARIS

HERMANN & C^{ie}, ÉDITEURS

6, rue de la Sorbonne

1939

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LEBESGUE.	LESPIEAU.	Ch. FABRY.
	Emile PICARD.	MARCHIS.	LÉON BERTRAND.
	LÉON BRILLOUIN.	VESSIOT.	WINTREBERT.
	GUILLET.	PORTIER.	DUBOSCQ.
	PÉCHARD.	MOLLIARD.	BOHN.
	FREUNDLER.	LAPICQUE.	RABAUD.
	AUGER.	G. BERTRAND	
	DANGEARD.	ABRAHAM.	

PROFESSEURS

M. CAULLERY . . . T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	H. BÉGHIN . . . T	Mécanique physique et expérimentale.
Emile BOREL . . . T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
Jean PERRIN . . . T	Chimie physique.	PAUTHENIER . . .	Physique (P. C. B.).
E. CARTAN T	Géométrie supérieure.	De BROGLIE . . . T	Théories physiques.
A. COTTON T	Recherches physiques.	CHRÉTIEN	Optique appliquée.
J. DRACH T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	P. JOB	Chimie générale.
Charles PÉREZ . . T	Zoologie.	LABROUSTE . . .	Physique du Globe.
M. GUICHARD . . . T	Analyse et mesures chimiques.	PRENANT T	Anatomie et histologie comparées.
Paul MONTEL . . . T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM . T	Botanique.	COMBES T	Physiologie végétale.
G. JULIA T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER T	Mathématiques générales.
C. MAUGUIN T	Minéralogie.	PÈRES	Mécanique théorique des fluides.
A. MICHEL-LÉVY . T	Pétrographie.	HACKSPILL T	Chimie minérale.
N	Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER T	Physiologie générale.
A. DENJOY T	Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD T	Géographie physique et Géologie dynamique.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH . . T	Physique.	G. RIBAUD T	Hautes températures.
G. BRUHAT T	Physique théorique et Physique céleste.	CHAZY T	Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS . . . T	Enseignement de Physique.	GAULT	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE . . . T	Physique générale et Radioactivité.	CROZE	Recherches physiques.
A. DUFOUR T	Physique (P. C. B.).	DUPONT T	Théories chimiques.
L. DUNOYER	Optique appliquée.	LANQUINE T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND . T	Botanique.	VALIRON	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER . . . T	Chimie biologique.	BARRABÉ	Géologie structurale et géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY . . . T	Physiologie comparée.	MILLOT	Biologie animale (P. C. B.).
F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	F. PERRIN	Théories physiques.
Henri VILLAT . . . T	Mécanique des fluides et applications.	VAVON	Chimie organique.
Ch. JACOB T	Géologie.	G. DARMOIS . . .	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
P. PASCAL T	Chimie générale.	CHATTON T	Biologie maritime.
M. FRÉCHET . . . T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL	Chimie biologique.
E. ESCLANGON . . . T	Astronomie.	J. BOURCART . . .	Géographie physique et Géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS . T	Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE .	Physique générale et Radioactivité.
		PLANTEFOL	Biologie végétale (P. C. B.).
		CABANNES	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST	Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND	Mathématiques.
		CHAUDRON	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.





I

Considérations générales sur le dépôt électrolytique des alliages.

1^o Précipitation cathodique simultanée de deux ou plusieurs métaux.

a) ALLIAGES ÉLECTROLYTIQUES : L'électrolyse d'une solution renfermant deux ou plusieurs métaux peut donner lieu, sur la cathode, à la formation d'un alliage de ces métaux.

Il semble, en principe, que deux métaux ne puissent se déposer simultanément sur une même cathode pour former une solution solide, un composé défini ou même un composé hétérogène que lorsque les potentiels de chacun des deux métaux par rapport à la solution donnée sont exactement égaux. Ce fait ne se produirait que dans des cas particuliers, pour des compositions d'électrolyte bien déterminées, et dans des conditions d'électrolyse fixées. Mais l'existence des phénomènes de dépolarisation permet à deux métaux de se déposer simultanément, à condition que leurs potentiels de dépôt soient suffisamment voisins. Si l'on écarte le cas d'un précipité hétérogène, aussi fin qu'on le voudra, pour prendre celui d'un véritable alliage (solution solide d'un métal dans l'autre, ou composé défini : ces deux systèmes pouvant coexister), l'allure du potentiel en fonction de l'intensité de courant peut être complètement nouvelle et imprévisible, l'alliage se comportant comme un nouveau métal.

Si les phénomènes de dépolarisation n'existaient pas, le métal

qui se déposerait à la cathode serait celui dont les ions se déchargent le plus facilement, c'est-à-dire correspondent au potentiel le plus élevé : le métal le plus « noble » se déposerait donc seul. Mais la présence du métal « noble » dépolarise le dépôt du métal le plus électronégatif dont le potentiel se trouve, de ce fait, relevé. Si ces deux potentiels ne sont pas primitivement trop éloignés, on peut observer la formation de l'alliage. Un tel rapprochement de potentiels est d'autant plus difficile, le nouveau processus est d'autant plus instable que les deux métaux sont plus éloignés dans la « Série des Tensions ».

b) SÉRIE DES TENSIONS : Lorsqu'on mesure le potentiel des divers métaux dans les solutions de leurs sels et que, pour chaque métal, la solution du sel choisi est *normale en ions* du métal considéré, les métaux se rangent naturellement par ordre de potentiel croissant, en formant la série des tensions où le potentiel normal de l'hydrogène est arbitrairement posé comme égal à zéro :

<i>K</i>	<i>Na</i>	<i>Ba</i>	<i>Sr</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Zn</i>	<i>Cr</i>	<i>Cd</i>	<i>Fe</i>			
-3,2 v.								-0,77 v.			-0,34 v.			
<i>Te</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>	<i>H₂</i>	<i>Cu</i>	<i>As</i>	<i>Bi</i>	<i>Sb</i>	<i>Hg</i>	<i>Ag</i>	<i>Pd</i>	<i>Pt</i>	<i>Au.</i>
		-0,29	-0,19 v.		0 v.	+0,34 v.								+0,86 v.

Cette série des tensions paraît indiquer qu'il est impossible de déposer simultanément du cuivre et du zinc, par exemple.

c) LOI DE NERNST : Mais ici intervient le fait mis en équation dans la formule bien connue de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{R}{n} \frac{T}{F} \cdot \text{Log}_e A.$$

équation exprimant, entre autres choses, le fait fondamental que le potentiel pris par un métal dans une solution d'un de ses sels est fonction de la concentration des ions de ce métal dans ladite solution, autrement dit de leur activité. Ainsi, on pourra anoblir un métal trop électronégatif en l'engageant dans une combinaison plus fortement dissociée et, inversement, il est possible de faire rétrograder un métal « noble » en l'engageant dans un sel peu dissocié : les sels dits « complexes » seront d'un grand secours en permettant d'agir sur les potentiels de dépôt des métaux.

d) SURTENSION D'HYDROGÈNE : L'hydrogène, qui pourrait être si gênant (surtout en solution acide, où la concentration de ses ions peut être très forte), puisqu'il est très souvent plus noble que l'alliage que l'on cherche à déposer, se trouve dans la plupart des cas écarté du processus cathodique du fait de la *surtension* élevée dont cet élément se trouve souvent affecté. Cette surtension se traduit par le fait que, surtout à forte densité de courant, il lui faudrait un potentiel cathodique très bas pour se décharger seul : potentiel plus négatif encore que celui correspondant au dépôt d'alliage.

Malheureusement, cette surtension favorable de l'hydrogène est diminuée par un phénomène de *dépolarisation* agissant en sens inverse, dépolarisation due au dépôt des métaux sur la cathode. Ceci fait qu'on observe fréquemment la décharge triple : alliage binaire et hydrogène.

2° Electrolyse prolongée.

a) IMPORTANCE DE L'INVARIABILITÉ DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES : Pour obtenir un alliage dont la composition et la nature demeurent constantes pendant toute la durée d'un essai, il est évident qu'on doit s'efforcer de maintenir pendant tout ce temps les diverses variables expérimentales susceptibles d'agir sur cette nature et cette composition.

b) COMPOSITION DE L'ÉLECTROLYTE : Même en l'absence d'altération spontanée, le fait d'être soumise à l'électrolyse expose une solution à de multiples causes d'évolution.

Pour conserver constante, pour la durée d'un essai, la composition d'une solution, le meilleur moyen consiste à compenser exactement les pertes dues au processus cathodique en utilisant des anodes solubles.

c) AGITATION : C'est la composition de la couche de solution immédiatement voisine de la cathode qui détermine, pour une grande part, celle du dépôt. Or, cette très mince couche peut s'appauvrir rapidement en métaux, d'où une profonde perturbation dans les divers phénomènes dont la cathode est le siège.

Tout particulièrement dans le cas des alliages, une bonne agitation de l'électrolyte permet d'éviter tous ces désagréments.

d) TEMPÉRATURE : L'influence de la température sur les différents potentiels et sur l'état ionique des solutions est bien connue. Le maintien de la température à une valeur reconnue convenable a son importance si l'on veut obtenir un dépôt homogène.

e) DENSITÉ DE COURANT : Cette variable, qui a une grande importance, est peut-être, de tous les facteurs d'électrolyse, le plus difficile à contrôler. La fixation et le maintien de la densité de courant présuppose que l'on a le moyen de déterminer la surface cathodique. Or, cette surface n'est jamais connue qu'assez approximativement ; l'emploi d'une électrode-support polie permet de l'apprécier au début de l'électrolyse, mais, au fur et à mesure que le dépôt s'épaissit, il perd de son poli. L'augmentation de surface qui en résulte ne peut être précisée. Comme la plupart des métaux ont une forte polarisation cathodique (c'est-à-dire que leur potentiel cathodique est d'autant plus fortement électronégatif que la densité de courant est plus élevée), l'abaissement de densité de courant qui résulte de l'augmentation de surface du dépôt peut affecter profondément le jeu des potentiels sans qu'on ait un moyen sûr d'apprécier jusqu'où va ce bouleversement. L'exploration potentiométrique de la cathode sous courant (au repos, une telle exploration n'a pas d'intérêt en l'occurrence) serait sans signification, la seule approche d'une sonde potentiométrique créant sur l'électrode une zone singulière. Le fait brutal résultant de la variation inconnue de la surface est qu'on n'obtient qu'un dépôt hétérogène dans son épaisseur.

L'hétérogénéité du dépôt peut-être également notable sur la surface de la cathode, à cause du phénomène dit « de bords » ou « d'arêtes ». On sait que le champ électrique est plus intense sur les bords qu'au centre d'une électrode plane et que, surtout quand l'anode est plus grande que la cathode, les arêtes de cette dernière sont l'aboutissement de « lignes de courant » plus nombreuses et que, par conséquent, la densité de courant y est plus élevée. Un artifice simple nous a permis d'obvier à cet inconvénient : l'interposition d'un écran de verre percé, devant la face de la cathode, d'un trou de dimensions convenables et canalisant ainsi le faisceau des lignes de force.

f) PROCESSUS ANODIQUE : Nous avons vu la nécessité de maintenir constante la composition de l'électrolyte en fonction du temps ;

la mise en œuvre d'une grande quantité de solution est pratiquement irréalisable dans la plupart des cas. Il y aurait de sérieux inconvénients à restituer directement à la solution les métaux qu'elle perd à la cathode ; le moyen simple auquel on peut songer (addition de sels, d'oxydes, de carbonates ou même de métaux purs) est le plus souvent impraticable, parce qu'on introduit ainsi des ions étrangers, on augmente les concentrations des ions déjà présents, ou que l'on provoque des réactions secondaires.

L'emploi d'anodes solubles est assurément le moyen le plus élégant ; mais il faut s'efforcer de dissoudre, à l'anode, des quantités de métaux égales à celles que l'on dépose. L'anode à laquelle on songe immédiatement comme devant présenter toutes garanties à cet égard, serait constituée par un alliage de la composition de celui qu'on obtient à la cathode. Mais cette anode peut être le siège de phénomènes complexes (passivité, attaque préférentielle, couples locaux, etc...). Il arrive aussi que le processus anodique conduit à la formation d'espèces ioniques différentes de celles qui participent au processus cathodique. C'est ainsi, par exemple, que A. W. HOTHERSALL, S. G. CLARK et D. J. MACNAUGHTAN [1] ont montré l'influence néfaste sur les qualités physiques du dépôt cathodique d'étain obtenu en solution de stannate de sodium, de faibles quantités d'ions stanneux (Sn^{++}) dans l'électrolyte ; ces auteurs ont montré que, dans ces solutions, l'étain se dissout anodiquement en donnant primairement des ions Sn^{++} , et que les ions Sn^{+++} ne se forment avec un rendement appréciable que dans des conditions étroitement limitées.

g) ANODES « BIMÉTALLIQUES » : Le moyen le plus efficace que nous avons trouvé consiste à utiliser (dans le cas d'un alliage binaire) non pas une anode d'alliage, mais une anode composite, « bimétallique », constituée par la juxtaposition des deux métaux purs. On peut, au besoin, monter chaque métal de l'anode dans une branche séparée du circuit d'électrolyse, de manière à faire passer dans chaque métal l'intensité voulue, et surtout de manière à appliquer sur chacun des deux métaux de cette anode *la densité de courant qui lui convient le mieux*. Certains auteurs ont utilisé des anodes constituées des métaux simples ; aucun n'a systématiquement étudié (ce que nous avons fait) l'influence du rapport des surfaces exposées pour chaque métal. Nous verrons que cette idée que nous avons eue de faire varier les surfaces relatives des deux

métaux de l'anode nous a conduit à des résultats intéressants dans le cas du dépôt des alliages Cuivre-Zinc (laitons).

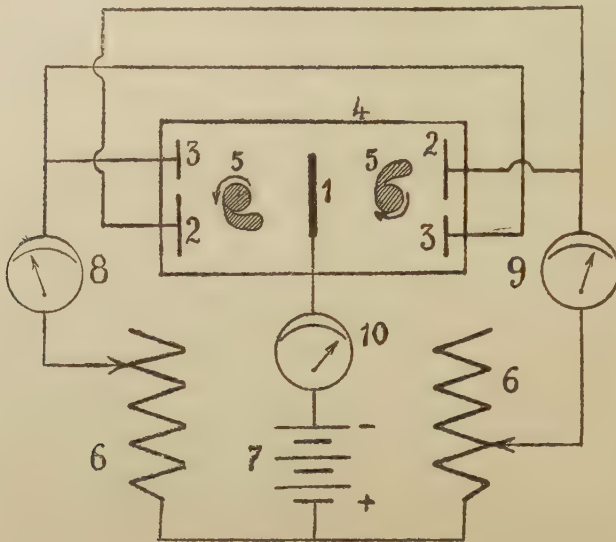


FIGURE I.

1. Cathode sur laquelle s'effectue le dépôt d'alliage.
2. Anodes constituées par le métal A.
3. Anodes constituées par le métal B.
4. Cuve d'électrolyse.
5. Agitateurs de verre.
6. Résistances variables à curseur.
7. Source de courant continu.
8. Milliampéremètre contrôlant la dissolution anodique du métal B.
9. Milliampéremètre contrôlant la dissolution anodique du métal A.
10. Milliampéremètre donnant l'intensité totale du courant d'électrolyse.

3° Conclusions.

Il est impossible de prévoir, dans la pratique électrolytique, tous les facteurs qui influent sur le fonctionnement d'une solution de dépôt d'alliage. L'étude de la précipitation simultanée des métaux par électrolyse présente par conséquent, et dans une très large mesure, un caractère empirique.

II

Dépôt électrolytique d'alliages binaires de cuivre.

1^o Introduction.

a) ALLIAGES ETUDIÉS : Nous avons étudié particulièrement le laiton (Cuivre-Zinc) et le bronze (Cuivre-Etain).

Des essais de dépôt de laiton ont été poursuivis pendant des périodes atteignant plusieurs centaines d'heures consécutives. L'emploi d'anodes « bimétalliques » s'est avéré intéressant dans bien des cas.

Quant au bronze, il nous a fallu chercher nous-même un électrolyte convenable, la plupart de ceux mentionnés dans la littérature ne donnant que des dépôts de mauvaise qualité (cassants, pulvérulents, hétérogènes, etc...), ou évoluant spontanément.

b) ORIENTATION DES RECHERCHES : Nous avons vu combien sont nombreux les facteurs expérimentaux agissant sur la qualité et la composition des dépôts. Ces facteurs peuvent être classés en deux groupes : ceux que l'on peut fixer et maintenir : agitation, température, densité de courant (jusqu'à un certain point), et ceux dont l'évolution spontanée est difficile à combattre et à enrayer : dissolution anodique, composition de l'électrolyte.

C'est sur ces deux derniers points qu'ont porté nos efforts : nous nous sommes efforcé de régulariser l'attaque anodique de telle sorte que la solution conserve sa composition dans le temps. La composition de l'électrolyte ne variant plus, il est moins difficile de maintenir celle du dépôt, l'idéal étant évidemment de déposer, pendant un temps indéfini, un alliage toujours semblable à lui-même.

2^e Dépôt électrolytique de Laiton.

a) HISTORIQUE : Le laiton est certainement l'alliage électrolytique qui a fait l'objet des plus nombreuses recherches. Nous ne citerons que les principales.

SAUERWALD [2] obtint le dépôt d'alliage en solution très diluée du mélange des sulfates.

A. HOÏNG [3], étudiant les solutions de cyanures complexes, détermine d'abord séparément le potentiel de chaque métal dans sa solution ; puis il cherche à mettre en lumière le jeu des polarisations dans l'électrolyte mixte.

A. L. FERGUSON et E. G. STURDEVANT [4] abordent particulièrement l'étude du potentiel anodique du cuivre et du zinc en solution de cyanures (anodes de métaux purs), ainsi que l'étude des équilibres des divers cyanures complexes existant dans ces solutions.

R. CARL [5] opère également en solution de cyanures. Il étudie l'influence du rapport Cuivre-Zinc dans la solution et du rendement cathodique sur la composition du dépôt. Le dégagement d'hydrogène est d'autant plus abondant que la teneur de l'électrolyte en cyanure alcalin libre est plus grande.

b) ORIENTATION DU TRAVAIL : Nous avons porté notre effort principalement sur l'étude du comportement d'une anode « bimétallique ». R. C. ERNST et C. A. MANN [6], par exemple, ont employé des *lames de dimensions égales* de chacun des trois métaux pour leur étude du dépôt de l'alliage Cuivre-Cadmium-Zinc. FERGUSON et STURDEVANT [4] utilisent deux anodes (une de cuivre et une de zinc) *de dimensions égales*, et remarquent d'ailleurs que des couples locaux gênants (le zinc se recouvrant de cuivre) « rendent ces anodes moins pratiques que l'anode d'alliage ».

Nous avons pensé [7] qu'il serait intéressant d'étudier plus à fond le comportement de ces anodes composites. En donnant au rapport des surfaces du Cuivre et du Zinc dans l'anode tout une série de valeurs, on peut espérer lutter avec succès contre ces couples locaux. L'allure de corrosion d'une telle anode étant donnée, la composition de l'électrolyte doit tendre vers un état d'équilibre correspondant, en admettant que le processus cathodique permette l'établissement de cet équilibre.

c) MODE OPÉRATOIRE : Nous faisons toute une série d'expériences dont chacune dure 96 heures. Toutes les 24 heures, le dépôt est analysé. Finalement, le cuivre et le zinc sont dosés dans l'électrolyte. Comme la composition initiale de la solution est connue, on peut établir le bilan complet de l'électrolyse, mettre en évidence l'évolution de l'électrolyte et surtout l'évolution de la composition du dépôt. L'aspect physique même de l'anode est susceptible de donner de précieuses indications.

Chaque série d'essais porte sur 6 électrolyses, effectuées « en cascade », à la température ordinaire (de $+ 16$ à $+ 20^{\circ}$ C.). Les 6 cathodes, en platine poli, sont semblables. Chaque cuve d'électrolyse renferme 100 cm^3 de solution de cyanures, une agitation mécanique convenable étant obtenue au moyen de petites hélices de verre.

La surface utile de la cathode est de 13 cm^2 . La surface utile des anodes, situées à environ 30 mm. de part et d'autre de la cathode est de 35 cm^2 .

La première cuve, de référence, est munie d'anodes de laiton laminé recuit (66 % de cuivre, 34 % de zinc). Les cinq autres cuves ne diffèrent entre elles que par les surfaces relatives des deux métaux anodiques. Ces surfaces relatives correspondent, pour chaque série, aux rapports Zn/Cu suivants : $5/1$, $4/2$, $3/3$, $2/4$, $1/5$. Le circuit d'expérience comporte également un milliampèremètre et un coulomètre à cuivre.

L'électrolyte le plus couramment utilisé est le suivant :

$M/10\text{ CuK}_2(CN)_3$, soit	22 gr.
$M/10\text{ ZnK}_2(CN)_4$, soit	25 gr.
Sulfite de Sodium anhydre	50 gr.
Chlorure d'Ammonium	3 gr.
Cyanure de Potassium	5 gr.
Eau, pour faire	1.000 cm^3

ce qui représente, en métaux : Cuivre 6, 3 gr. L. ; Zinc 6, 6 gr./L. environ.

Les dépôts à analyser sont dissous dans l'acide nitrique dilué. Le cuivre est dosé électrolytiquement ; le zinc, restant quantitativement en solution, est calculé par différence.

L'analyse de l'électrolyte est un peu plus compliquée. La prise d'essai est introduite dans un matras, et les cyanures attaqués à l'ébullition par un mélange d'acides nitrique et sulfurique. Une fois tout l'acide cyanhydrique chassé, la liqueur est évaporée, en évitant

les projections, jusqu'à apparition de fumées blanches d'anhydride sulfurique, c'est-à-dire, jusqu'à complète élimination de l'acide nitrique. Le résidu des sulfates, repris par l'eau, est électrolysé à faible intensité de courant pour doser le cuivre : dans ces conditions, le zinc reste entièrement en solution. Ensuite, la solution, alcalinisée convenablement à la soude, donne par électrolyse et quantitativement un excellent dépôt de zinc.

d) ESSAIS : Des nombreux essais qui ont été effectués, nous ne citerons, comme exemples, que ceux où le phénomène d'« autorégulation » des anodes [7] est le plus manifeste.

Nous avons réuni, dans le tableau I, les résultats de l'analyse des dépôts de 12 essais différents. Le tableau II donne la composition initiale des trois types d'électrolytes utilisés dans les essais mentionnés ; en bas du tableau I ont été portées les teneurs de chacune des douze solutions en cuivre et en zinc avant et après l'électrolyse ; la composition moyenne des dépôts s'y trouve également.

On peut voir que nous avons voulu, pour un certain nombre d'expériences, éviter d'imposer à l'avance une composition déterminée au dépôt cathodique : pour cela, nous sommes parti d'une solution exempte des métaux à déposer, c'est-à-dire dépourvue de cuivre et de zinc (le sulfite de sodium et le chlorure d'ammonium ne servent qu'à préserver l'électrolyte de l'oxydation et à améliorer la dissolution anodique). Dans ces conditions, l'attaque anodique par l'anion cyanure fait passer en solution du cuivre et du zinc, en proportions déterminées par le rapport des surfaces exposées des deux métaux de l'anode. Au début, on n'observe qu'un dégagement d'hydrogène, la faible concentration des ions métalliques ne permettrait, en effet, leur décharge qu'à un potentiel très fortement négatif. Il arrive un moment où la concentration des ions d'un des deux métaux est suffisante pour que son dépôt s'amorce, déterminant la précipitation d'un alliage riche en ce métal.

Lorsqu'on augmente la concentration en cyanure de potassium libre d'une solution donnée, le dépôt du zinc est favorisé. Cela est dû au fait que le cyanure double de cuivre et de potassium se forme plus facilement que le cyanure double de zinc et de potassium : c'est un complexe plus parfait, c'est-à-dire ayant une constante de dissociation très faible, émettant des ions cuivre (Cu^+) peu nombreux : l'addition de cyanure de potassium à la solu-

TABLEAU I.

Essai n°		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Dens. de cour. cath. amp/dm ²		0,3	0,3	0,6	0,3	0,3	0,3	0,6	0,6	0,15	0,6	0,15	0,3
Rapport surf. Zn/Cu dans l'anode		Anodes de laiton recuit 66 % de cuivre, 34 % de zinc					1/5	1/5	5/1	1/5	5/1	3/3	2/4
Teneur des dépôts en cuivre pour cent au bout de t jours.	1	57,5	40,7	35,1	58,0	40,7	49,3	24,8	0,2	71,8	29,8	55,1	61,2
	2	64,2	67,1	75,4	62,6	62,2	45,5	87,8	0,2	90,7	31,0	35,1	64,7
	3	62,8	83,9	57,3	63,7	65,1	24,3	58,5	26,3	75,4	22,6	41,2	78,6
	4	66,6	56,6	66,9	62,4	65,7	22,9	49,8	30,9	86,8	25,2	52,0	62,0
	5				63,9	72,2	20,6						
	6				66,1	59,7	7,0						
	7				61,2	63,8	1,8						
	8				59,5	73,3	38,8						
	9				58,3	59,3	64,0						
	10				57,9	67,8	68,3						
	11				58,4	63,4	92,8						
	12				58,4	60,6	89,2						
	13				56,2	55,7	86,1						
	14				61,0	64,6	80,7						
	15				63,0	62,4	79,4						
	16				62,0	62,7	68,9						
	17				62,1	62,5	81,7						
	18				62,3	62,1	85,7						
	19				62,4	57,2	88,3						
Moyenne					61,0	62,2	57,7						
Solution n°		1	2	3	1	2	3	2	2	1	1	1	1
Teneur de la solut. en gr. de métal par litre	Avant Cu élect. Zn	6,5 6,5	0 0	0 0	6,5 6,5	0 0	0 0	0 0	0 0	6,5 6,5	6,5 6,5	6,5 6,5	6,5 6,5
	Après Cu élect. Zn	6,5 3,7	6,2 1,1	15,8 0,35	6,7 6,4	4,2 3,9	11,8 8,1	1,75 0,75	2,5 4,7	7,0 5,5	1,7 9,8	6,8 4,7	9,3 5,0

tion fait encore rétrograder la dissociation du complexe cuivreux : le zinc devient plus noble par rapport au cuivre, et peut se déposer préférentiellement.

Dans une solution dite d'anions, la concentration en cyanure de potassium libre est, surtout dans les premiers temps de l'électrolyse, très grande. Il en résulte un certain nombre de phénomènes que nous allons énumérer.

TABLEAU II. — *Composition des électrolytes.*
(Voir les essais reportés dans le tableau I.)

Solution n°	Composition en grammes par litre		
	1	2	3
Cyanure double de Cuivre et de Potassium ...	22	—	—
Cyanure double de Zinc et de Potassium.....	25	—	—
Sulfite de Sodium anhydre	50	50	50
Chlorure d'Ammonium	3	3	3
Cyanure de Potassium	5	30	70

Tout d'abord, au début de l'électrolyse avec une telle solution, la teneur en métaux est nulle, si l'on fait abstraction des métaux alcalins. L'hydrolyse de la solution de cyanure de potassium donne à l'électrolyse les qualités d'une solution de potasse caustique : on n'observe pas, à la cathode, autre chose qu'un dégagement d'hydrogène. Mais, à l'anode, la décharge des anions cyanure (CN^-) provoque la formation abondante de cyanures de cuivre et de zinc qui se dissolvent d'autant plus facilement que la quantité de cyanure alcalin libre est plus grande. L'électrolyte s'enrichit donc très rapidement en métaux car, la concentration relative des ions K^+ restant très longtemps fort élevée, la décharge cathodique de ce métal est possible et conduit uniquement, par réaction secondaire, à un dégagement d'hydrogène. Par la suite, la décharge triple des trois principaux cations peut être observée ; ce n'est qu'après un assez long temps que le rendement cathodique (calculé en métaux) se relève.

Si l'on se place dans des conditions où les deux métaux de l'anode se dissolvent en quantités égales, nous avons vu plus haut que le dépôt de zinc est favorisé par la présence du cyanure de potassium à haute concentration. Examinons les résultats repor-

tés dans le tableau I et relatifs aux essais *B* et *C* : dans ces deux essais, les anodes (en laiton) se dissolvent très uniformément : mais la présence du cyanure de potassium favorise tellement le dépôt cathodique du zinc que le cuivre reste « pour compte » et demeure en solution. Ce n'est que lorsque le rapport Zn/Cu devient très petit dans l'électrolyte (cas de l'essai *C*) que la teneur des dépôts en cuivre parvient à se relever.

Dès que la concentration en cyanure de potassium libre approche de sa valeur normale (soit environ 5 gr. litre), ce relèvement de la teneur du dépôt en cuivre devient très rapide, et si l'on attend suffisamment longtemps, on s'aperçoit que la composition de l'électrolyte paraît tendre vers un équilibre. A cet équilibre, la composition du dépôt (elle-même équilibrée) serait uniquement déterminée par celle de l'anode choisie initialement (voir les essais *D*, *E*, *F*,). Mais la manière dont le dépôt atteint sa composition d'équilibre n'est pas quelconque. Au lieu d'y tendre de façon continue et progressive, c'est par une série d'oscillations plus ou moins régulières qu'il y parvient (essais *A*, *D*, etc...).

L'examen de l'anode est alors très instructif. Pour étudier ces phénomènes plus facilement, il faut opérer avec des quantités d'électrolyte suffisamment faibles pour réduire l'influence de l'inertie de la solution considérée en tant que « réservoir d'ions ». Dans ces conditions, prenons une anode d'alliage (titrant par exemple 70 % de cuivre) et supposons que le dépôt de laiton qui se forme à la cathode titre 85 %. L'anode tend, si la composition de la solution est initialement correcte, à se dissoudre uniformément. L'électrolyte s'appauvrit donc en cuivre et s'enrichit en zinc, ce qui tend à rétablir l'ordre quant à la teneur en cuivre du dépôt. Mais le jeu des potentiels anodiques est bien plus curieux : le cuivre tendant à disparaître de la solution, la tension de dissolution relative à cet élément augmente : *la dissolution anodique du cuivre devient préférentielle* à tel point qu'on voit l'anode de laiton prendre superficiellement l'aspect du zinc. Jusqu'ici, l'anode cherchait à lutter contre l'appauvrissement de l'électrolyte en cuivre et à répondre à la demande de la cathode en ce métal. Mais après cette dissolution préférentielle, l'anode de laiton s'est transformée, dans une assez grande épaisseur, en une anode de zinc. On voit clairement quelles seront les conséquences de ce phénomène : blocage de l'apport anodique en cuivre, exagération de l'apport en zinc. Tant et si bien que la solution évolue très rapidement, et paral-

lèlement le dépôt qui verra sa teneur en cuivre baisser jusqu'à, par exemple, 55 %. A partir de ce moment, des phénomènes analogues mais de sens inverse se produisent : disparition du zinc de l'électrolyte, augmentation de la tension de dissolution de ce métal dont l'anode émet de grandes quantités en prenant superficiellement l'aspect du cuivre, etc... Il se produit ainsi des oscillations corrélatives des trois grandeurs interdépendantes : compositions de l'anode, de la solution et du dépôt. Ces oscillations sont d'autant plus amples que la dissymétrie entre la teneur du dépôt et celle de l'anode est plus grande et leur période est d'autant plus longue que les quantités des métaux existant en solution sont plus importantes devant celles qui se déposent.

Le comportement des anodes « bimétalliques » dans des circonstances analogues à celles que nous venons d'envisager est également très intéressant. L'action des tensions de dissolution n'est plus entravée comme dans une anode d'alliage où la dissolution préférentielle d'un des deux métaux ne peut se produire que dans une épaisseur relativement faible de l'électrode. Si l'on se place dans le cas où l'électrolyte est fortement appauvri en cuivre, non seulement la dissolution de l'anode de cuivre est accélérée, mais celle de l'anode de zinc est bloquée : son potentiel devenant plus bas que celui de l'anode de cuivre, elle se comporte vis-à-vis de cette dernière comme une cathode, et se recouvre d'une couche mince d'alliage. L'existence de ce couple local accélère fortement la réaction de l'anode, dont l'« autorégulation » est ainsi beaucoup plus brutale que celle de l'anode de laiton. L'amplitude des oscillations dont nous parlions tout à l'heure en est accrue fortement : comme exemple, les résultats des essais *I*, *J*, *K* et *L*. (voir Tableau I).

e) CONCLUSIONS : Nous avons déjà cité le jugement porté par A. L. FERGUSON et E. G. STURDEVANT [4] relativement aux anodes constituées par les métaux simples. Ce n'est pas parce que lesdites anodes sont le siège de couples locaux « les rendant moins pratiques que les anodes d'alliage » que l'étude plus approfondie de leur comportement est dénuée d'intérêt.

En effet, nous avons montré que ces anodes réagissent d'une façon systématique contre les influences perturbatrices nées de l'électrolyse même. Elles sont, *tout comme les anodes d'alliages*, le siège de phénomènes périodiques qui les mettent dans un véri-

table état de défense. L'observation de cette « autorégulation », dont nous pensons avoir fourni une explication valable, permet de déterminer le sens dans lequel on devrait faire varier la composition de l'anode pour faire cesser les perturbations et atteindre plus rapidement l'équilibre, toutes choses restant égales par ailleurs. On réunit ainsi le maximum de conditions nécessaires pour déposer cathodiquement, pendant des périodes très longues, un alliage de composition pratiquement constante.

Dépôt électrolytique du Bronze.

a) HISTORIQUE : Les travaux vraiment scientifiques consacrés à l'étude du dépôt électrolytique du Bronze (alliage Cuivre-Etain) sont peu nombreux.

B. E. CURRY [8] effectue la précipitation simultanée du cuivre et de l'étain dans une solution complexe renfermant les oxalates cuivrique et stanneux en présence d'un excès d'oxalate d'ammonium et d'acide oxalique. Ses essais sont de courte durée ; il emploie des anodes de bronze.

Les travaux de CURRY ont été repris et l'étude des divers facteurs expérimentaux a été complétée par TREADWELL et BECKH [9] et par F. C. MATHERS et S. SOWDER [10]. Assez nombreux sont les auteurs mentionnant des compositions d'électrolytes de toutes sortes, en reconnaissant que les dépôts obtenus sont très défectueux, voire même irreproductibles.

Nous avons été réduit à chercher nous-même un électrolyte convenable [11] : le cuivre y existe sous forme de cuprocyanure alcalin, l'étain sous forme de stannate. F. C. MATHERS et S. SOWDER [10] avaient tenté d'établir une solution cyanurée, mais n'avaient pu obtenir le dépôt d'alliage que lorsque tout l'étain était réduit sous la forme stanneuse : cela entraîne de multiples inconvénients quant à la conservation de la solution et à la qualité des dépôts cathodiques.

S. BAIER et D. J. MACNAUGHTAN [12], utilisant une solution analogue à la nôtre, ont réussi à obtenir également des dépôts épais dont ils ont étudié les propriétés.

b) ORIENTATION DU TRAVAIL : Comme dans le cas du laiton, nous avons voulu employer une anode « bimétallique ». Divers auteurs

affirmant, sans plus, que l'électrolyte de CURRY ne déposait plus, finalement, que du cuivre, nous avons voulu rechercher la cause de ce phénomène. Ayant reconnu l'impossibilité d'obtenir des résultats corrects avec les solutions mentionnées dans la littérature (solutions à base de tartrates, de phosphates ou de pyrophosphates, etc...), il nous a fallu tenter de mettre au point une solution stable et susceptible de donner régulièrement et pendant des périodes aussi longues que possible un précipité cathodique de bronze de bonnes qualités.

c) DÉPÔT ÉLECTROLYTIQUE DE BRONZE EN SOLUTION ACIDE : La première difficulté à laquelle on se heurte en plongeant une anode « bimétallique », formée par la juxtaposition d'une lame de cuivre et d'une lame d'étain, dans un électrolyte du type de celui de CURRY provient de l'existence d'un couple local : l'étain, dans une telle solution, prend un potentiel plus bas que celui du cuivre et, fonctionnant en cathode, se recouvre très facilement de cuivre.

Un électrolyte-type de CURRY s'obtient en mélangeant en quantités égales les deux solutions de réserves suivantes ; en électrolysant avec une densité de courant de 0,3 ampères/dm² à la température ordinaire, on obtient un alliage renfermant environ 15 % d'étain.

Solution A.

Acide oxalique	5 gr/L.
Oxalate d'ammonium cristallisé	55 gr/L.
Sulfate de cuivre cristallisé	15 gr/L.

Solution B.

Acide oxalique	5 gr/L.
Oxalate d'ammonium cristallisé	55 gr/L.
Oxalate stanneux cristallisé	18 gr/L.

D'après H. SCHAFER et R. ABEGG [13], ces deux solutions renfermeraient les métaux respectivement sous forme des complexes suivants : $(NH_4)_2 Cu(C_2O_4)_2$ et $(NH_4)_2 Sn(C_2O_4)_2$, en négligeant les molécules d'eau de constitution.

Pour lutter efficacement contre la tendance de l'étain à déplacer, même spontanément, le cuivre de la solution de CURRY, nous avons eu recours à un montage électrique particulier. Nous avons été jusqu'à dissoudre chaque métal anodiquement en utilisant des sources de courant séparées : ces deux circuits constituent les « circuits de régénération » de la solution. Un troisième comporte

des anodes insolubles et la cathode sur laquelle s'effectue le dépôt d'alliage: c'est le circuit d'électrolyse proprement dit. Les cathodes des circuits de régénération et les anodes du circuit d'électrolyse sont séparées de la solution par des vases poreux renfermant une simple solution de conductibilité. L'ensemble de l'installation est représenté schématiquement sur la figure II.

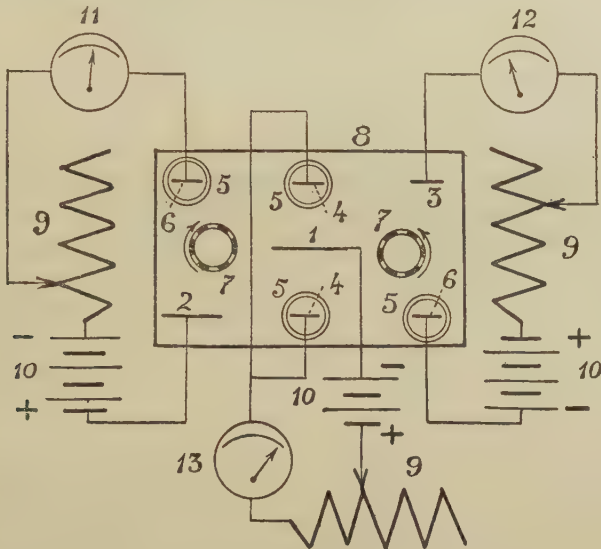


FIGURE II.

1. Cathode sur laquelle s'effectue le dépôt de bronze.
2. Anodes de cuivre.
3. Anodes d'étain.
4. Anodes de graphite.
5. Vases poreux renfermant une solution de conductibilité exempte de cuivre et d'étain.
6. Cathodes des circuits de régénération de l'électrolyte.
7. Agitateurs de verre.
8. Cuve d'électrolyse.
9. Résistances variables à curseur.
10. Sources de courant continu.
11. Milliampèremètre contrôlant la dissolution anodique du cuivre.
12. Milliampèremètre contrôlant la dissolution anodique de l'étain.
13. Milliampèremètre donnant l'intensité du courant d'électrolyse.

Le montage ainsi réalisé présente une grande souplesse de fonctionnement et permet, lorsque les rendements anodiques et cathodique ne coïncident pas, d'éviter un appauvrissement ou un enrichissement exagérés de l'électrolyte. Autre avantage : les anodes de cuivre et d'étain faisant partie de circuits entièrement séparés, le couple local formé par les deux métaux ne s'établit plus sous

courant et il ne reste plus à lutter que contre la tendance de l'étain à déplacer spontanément le cuivre de la solution ; on y parvient aisément en diminuant la surface de l'anode d'étain de manière à appliquer sur ce métal des densités de courant élevées (au moins 10 ampères par dm^2). Tant que la concentration en oxalate d'ammonium libre reste suffisante, l'attaque anodique se produit régulièrement ; il ne faut pas appliquer sur le cuivre des densités de courant supérieures à 1 amp./ dm^2 , sans quoi il se produit une véritable pulvérisation de métal qui ne tarde pas à « empoisonner » le dépôt cathodique.

La mise au point de l'attaque anodique du cuivre et de l'étain au moyen de circuits d'électrolyse indépendants permet de maintenir la teneur de la solution en métaux pendant des périodes prolongées. Nous avons constaté pourtant qu'en dépit de l'identité (apparente) de la composition, un électrolyte donné finit par ne plus déposer que du cuivre. La conclusion qui s'impose est que, dans ces solutions, l'étain est présent sous une autre forme que dans le mélange initial, et qu'alors il n'est plus susceptible de se déposer à la cathode (au moins en présence d'ions cuivriques). En effet, le simple fait d'introduire dans la solution de l'oxalate stanneux en quantité voulue ou de faire fonctionner pendant un temps suffisant le circuit de régénération en étain conduit à nouveau à l'obtention d'un dépôt d'alliage : ceci prouve que l'attaque anodique fournit bien de l'étain sous la forme « active » et qu'on a affaire à une évolution spontanée, vraisemblablement à une oxydation. En effet, l'électrolyte inerte donne, par l'hydrogène sulfuré, un précipité jaune de sulfures (malgré la présence de sulfure de cuivre) tandis que ce précipité est brun foncé avec la solution initiale. Ce sont simplement les ions cuivriques, agissant comme agents oxydants en passant temporairement à l'état cuivreux, qui permettent à l'oxygène de l'air d'oxyder irréversiblement l'oxalate stanneux en oxalate stannique.

d) DÉPÔT ÉLECTROLYTIQUE DE BRONZE EN SOLUTION ALCALINE : Au cours d'essais préliminaires, nous avons reconnu que les solutions de ce type ne donnent pas de bons dépôts d'alliage lorsque l'étain y est engagé sous forme stanneuse (stannite alcalin). On sait que ces solutions de stannites sont susceptibles de donner spontanément un précipité d'étain métallique, les ions stanneux tendant à passer à l'état stannique. Les électrolytes préparés à partir des

deux solutions de réserve suivantes ne présentent plus ces inconvénients :

Solution A.

Cuprocyanure de Potassium cristallisé 200 gr/L.

Solution B.

Chlorure stannique anhydre pur 225 gr/L.

Potasse caustique 300 gr/L.

Ces deux solutions, presque saturées, sont mélangées en proportions convenables et diluées avec de l'eau. L'existence du chlorure de potassium produit par double décomposition dans la solution de réserve *B*, loin d'être nuisible, facilite la corrosion anodique.

Il est connu que les anodes d'étain deviennent rapidement passives dans les solutions alcalines ; le dispositif des « anodes bimétalliques », en permettant l'application de hautes densités de courant sur ce métal, empêche cette passivation de s'établir. On peut précipiter de bons dépôts d'alliages et, en opérant à une température de $+ 80^{\circ}$ C., des densités de courant cathodiques de 15 et 20 ampères par décimètre-carré sont possibles. Les rendements anodiques et cathodique sont excellents. Comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre, l'interposition d'un écran isolant (de verre) convenablement placé sur le parcours des lignes de courant permet d'obtenir un dépôt cathodique très homogène dans sa surface ; une agitation mécanique intense homogénéise également le dépôt et la solution. Le dispositif expérimental utilisé lors des derniers essais est représenté schématiquement sur la figure III.

e) ESSAIS : Comme dans le cas du dépôt de l'alliage Cuivre-Zinc, on observe un phénomène d'« autorégulation » exercée par l'anode (qu'elle soit de bronze ou constituée par les métaux purs) lors du dépôt de l'alliage Cuivre-Etain au cours d'électrolyses prolongées. Ainsi que l'on pouvait s'y attendre, ce processus paraît général. Nous n'insisterons pas sur les essais poursuivis dans cette direction.

A titre d'exemple, nous allons rapporter les résultats d'une série d'expériences illustrant l'influence de la densité de courant cathodique et de la composition de la solution sur la composition des alliages déposés.

Tous ces essais sont poursuivis en solution vigoureusement agitée mécaniquement et à une température de $+ 80^{\circ}$ C. Afin de

n'être pas gêné par une évolution éventuelle par trop rapide de l'électrolyte, une quantité relativement grande (deux litres) de

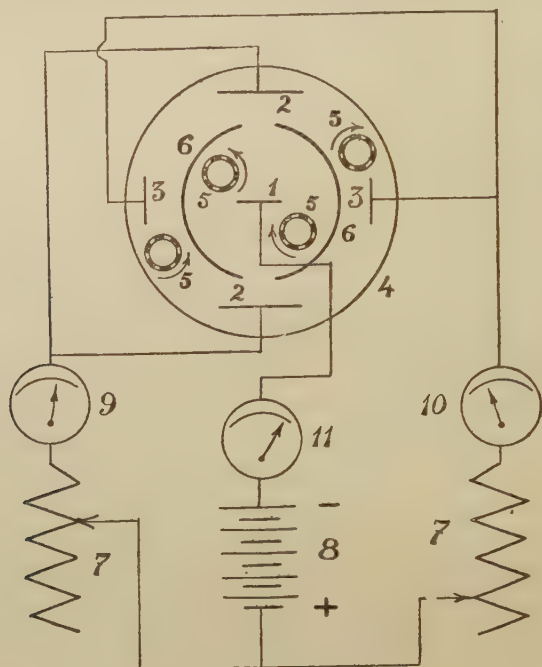


FIGURE III.

1. Cathode sur laquelle s'effectue le dépôt de bronze.
2. Anodes de cuivre.
3. Anodes d'étain.
4. Cuve d'électrolyse.
5. Agitateurs de verre.
6. Ecran de verre canalisant les lignes de force sur la cathode.
7. Résistances variables à curseur.
8. Source de courant continu.
9. Milliampèremètre contrôlant la dissolution anodique du cuivre.
10. Milliampèremètre contrôlant la dissolution anodique de l'étain.
11. Milliampèremètre donnant l'intensité du courant d'électrolyse.

solution est mise en jeu. Même si le rapport des intensités de courant traversant les anodes n'est pas bien calculé, la perturbation créée de ce fait est négligeable eu égard à la grande quantité de métaux existant en solution.

Pour les 18 essais de chacune des 4 séries, la densité de courant est la même ; le premier essai est fait avec une solution donnée ; à cette solution initiale (la même pour les 4 séries) est ajoutée une quantité connue de la solution de réserve B. Le nouvel électrolyte

sert au deuxième essai. Autre addition de solution B, troisième essai, et ainsi de suite. Au cours de la série, le rapport Cuivre-Etain dans l'électrolyte varie donc de façon connue. Il ne se produit pas une dilution de la solution : étant donnée la température élevée à laquelle est menée l'électrolyse l'addition de solution stannique ne compense même pas les pertes par évaporation : on parfait le volume de deux litres avec de l'eau si besoin est.

TABLEAU III.

Série n°	I		II		III		IV	
Densité de courant cathodique, en Ampères par dm ²	5		10		15		20	
	Etain en gr/L. de solut.	Cu % dans le dépôt	Etain en gr./L. de solut.	Cu % dans le dépôt	Etain en gr/L. de solut.	Cu % dans le dépôt	Etain en gr/L. de solut.	Cu % dans le dépôt
			(*)		(*)		(*)	
Essai n° 1..	2,55	93,10	—	92,75	—	94,35	—	94,80
— 2..	5,10	91,00	—	87,00	—	84,80	—	85,60
— 3..	7,65	89,20	—	79,80	—	76,80	—	77,70
— 4..	10,20	86,80	—	74,85	—	70,95	—	71,80
— 5..	12,75	86,20	—	68,45	—	67,00	—	67,30
— 6..	15,30	86,00	—	65,20	—	65,40	—	62,50
— 7..	17,85	81,50	—	65,60	—	62,90	—	60,20
— 8..	20,40	84,00	—	63,70	—	60,80	—	56,60
— 9..	22,95	83,70	—	62,25	—	59,30	—	53,30
— 10..	25,50	83,40	—	61,95	—	60,00	—	52,90
— 11..	28,05	82,20	—	59,00	—	58,45	—	50,20
— 12..	30,60	83,00	—	59,05	—	59,95	—	49,30
— 13..	33,15	81,70	—	59,30	—	58,75	—	48,30
— 14..	35,70	81,50	—	60,10	—	57,65	—	44,30
— 15..	38,25	80,00	—	60,25	—	59,45	—	43,50
— 16..	40,80	80,20	—	58,80	—	56,85	—	41,30
— 17..	43,35	79,90	—	57,70	—	57,30	—	39,80
— 18..	45,90	80,20	—	56,05	—	53,60	—	46,60

(*) Pour les séries II, III, IV, la variation de la teneur de la solution en étain est la même que pour la série I.

A noter également que, dans tous les électrolytes, a été ajoutée une quantité, fixée à 5 grammes par litre, de cyanure de potassium afin d'assurer la bonne dissolution des anodes de cuivre.

Pour toutes les solutions, la concentration en cuivre demeure constante : elle est, dans les quatre séries, fixée initialement à 8,7 grammes par litre.

Les petites cathodes (surface utile 6.6 cm²), taillées dans du « clinquant » de cuivre, sont pesées avant et après l'électrolyse ; on connaît ainsi la masse du dépôt ; toute la cathode est dissoute après l'essai, le cuivre dosé électrolytiquement, l'étain sous forme d'oxyde stannique. En tenant compte de la masse du cuivre de l'électrode-support, on calcule aisément la composition de l'alliage déposé.

Les résultats de ces quatre séries sont reportés dans le tableau III.

On remarque très facilement que la teneur en cuivre de l'alliage déposé n'est pas proportionnelle à la teneur relative de la solution en cuivre, mais tend, dans les quatre cas, vers une limite située aux alentours de 40 % de cuivre. Cette limite est atteinte d'autant plus rapidement que la densité de courant est plus élevée (on sait que l'accroissement de la densité de courant cathodique favorise, dans ces solutions, le dépôt de l'étain).

Les valeurs un peu aberrantes correspondant aux fortes concentrations de l'électrolyte en étain proviennent de ce que, dans ces solutions devenues fortement alcalines, le complexe cuprocyanuré commence à subir de profondes modifications et à se décomposer.

4^e Confrontation avec la théorie.

On peut chercher à confronter les résultats de nos expériences sur le dépôt simultané du cuivre et de l'étain avec les théories récemment proposées de la décharge simultanée de deux ou plusieurs espèces ioniques.

Il est un fait regrettable qui ressort du bref exposé mathématique que nous allons esquisser : les connaissances actuelles sur l'état ionique et la véritable constitution des solutions complexes mixtes (cas de la plupart des solutions dont l'électrolyse conduit à un dépôt d'alliage) sont pratiquement inexistantes ou en voie d'évolution. En effet, on peut formuler certaines hypothèses plausibles sur la constitution de telles solutions à l'état de repos ; mais dès qu'on leur applique, par l'intermédiaire de deux électrodes, un champ électrique, elles deviennent le siège de phénomènes extrêmement compliqués mettant en jeu un grand nombre de facteurs. Or, il convient, en toute honnêteté, de reconnaître que, dans l'état

actuel de nos connaissances en électrochimie, l'action de la plupart de ces facteurs échappe à l'analyse mathématique. Il n'existe pas encore de présentation mathématique de la théorie générale de la polarisation électrolytique ; cette théorie, d'ailleurs en pleine période d'évolution, dispose actuellement, pour s'édifier, d'une foule d'observations expérimentales : nombreux sont les auteurs qui ont tenté de relier en elles toutes les idées, parfois divergentes, auxquelles pouvait conduire la seule chose qui doit compter en définitive : la soigneuse et patiente expérimentation.

Dans diverses publications. O. ESSIN [14, 15, 16] n'a pas hésité à développer des équations reliant la proportion des ions déchargés à la cathode, donc la proportion des métaux dans l'alliage électrolytique, et la proportion des activités des ions correspondants dans la solution. ESSIN a cherché à tenir compte, dans ses développements mathématiques, de tous les facteurs qui, au moins théoriquement et dans son idée, étaient susceptibles d'influencer la marche des phénomènes qu'il soumettait à son étude. En partant de l'idée fondamentale de VOLMER selon laquelle la décharge d'un ion serait liée à une énergie d'activation variant d'une espèce ionique à une autre ; en tenant compte, de plus, de la réaction inverse (émission d'ions par le métal compact) et de la polarisation de concentration, cet auteur arrive à l'expression suivante, pour le rapport des rendements A pour deux espèces ioniques 1 et 2 :

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{C_1 f_1 (f'/f_1 e^{\alpha_1}) (e^{\gamma'_1 \beta_2} e^{\gamma''_1 \alpha_2} / k''_1 + f'' b_2)}{C_2 f_2 (f''/f_2 e^{\alpha_2}) (e^{\gamma'_1 \beta_1} e^{\gamma''_1 \alpha_1} / k'_1 + f_1 b_1)} \quad (1)$$

Dans cette équation, les C représentent les concentrations des ions correspondants dans la solution, les f leurs coefficients d'activité ; f' et f'' sont les coefficients d'activité des espèces ioniques 1 et 2 dans la couche contiguë à l'électrode ; k' et k'' sont les constantes de vitesse des deux réactions inverses : passage de l'électron de l'électrode à l'ion et émission de l'électron par le métal (les k sont les grandeurs essentielles dans la théorie de VOLMER) ; γ' et γ'' sont des facteurs de proportionnalité. Quant à α et à β , leurs définitions sont données par les relations :

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= (\varepsilon - \varepsilon_1) n_1 F / RT. \\ \beta_1 &= \varepsilon_1 n_1 F / RT. \end{aligned}$$

où ε désigne le potentiel de l'électrode et où ε_1 est un autre poten-

tiel dont on doit tenir compte si l'on envisage comme possible le phénomène inverse du dépôt cathodique, c'est-à-dire la redissolution de la cathode réémettant des ions dans la solution. La valeur de ϵ_1 est donnée par une nouvelle équation :

$$\epsilon_1 = \frac{RT}{n_1 F} \log_e \frac{\Phi_1 P_1}{f_1 c_1},$$

où P est la tension de dissolution électrolytique et Φ le « coefficient d'activité » de P .

L'équation (1) est, bien entendu, invérifiable. Cependant, en faisant intervenir tout une série d'approximations et d'hypothèses simplificatrices, O. ESSIN tire de son équation générale des conclusions applicables à certains cas extrêmes et particulièrement simples (sulfates) ; l'augmentation de la densité de courant a pour effet, d'après lui, de rapprocher la proportion des métaux dans l'alliage électrolytique de leur proportion dans l'électrolyte. Dans le cas limite des densités de courant très élevées, on a :

$$\frac{A_1}{A_2} \rightarrow \frac{C_1}{C_2}$$

Cette conclusion se trouve vérifiée par les résultats des expériences de P. SAUERWALD [17] sur le dépôt simultané de cuivre et de zinc en solution de sulfates. En effet, il semble exister une proportionnalité entre les rapports $\frac{A_1}{A_2}$ et $\frac{C_1}{C_2}$, et le facteur de proportionnalité semble se rapprocher de l'unité avec la densité de courant croissante. Cependant, *cela ne se produit pas en solution de cyanures complexes des mêmes métaux*. Et, à température élevée (vers $+100^\circ \text{C.}$), même dans le cas des mélanges de sels simples (sulfates), si l'on augmente la teneur en cuivre de l'électrolyte, la teneur en cuivre de l'alliage déposé tend rapidement vers un palier. De nouvelles additions de cuivre à l'électrolyte n'ont pratiquement aucune influence sur la composition du dépôt, laquelle reste à peu près constante. *C'est exactement l'allure que nous avons observée dans le cas du dépôt simultané de l'étain et du cuivre* (voir le tableau III). L'augmentation de la densité de courant a, comme le montrent nos résultats, pour seul effet de réduire l'intervalle de concentrations dans lequel la composition du dépôt varie avec celle de l'électrolyte : le palier de composition constante de l'al-

liage est atteint d'autant plus rapidement que la densité de courant est plus élevée. En d'autres termes, dans le cas du dépôt de l'alliage cuivre-étain que nous avons étudié tout comme dans celui du dépôt de l'alliage cuivre-zinc à température élevée étudié par SAUERWALD, il paraît plutôt que :

$$\frac{A_1}{A_2} \rightarrow \text{Constante.}$$

et non, comme l'exige la théorie de ESSIN :

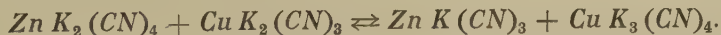
$$\frac{A_1}{A_2} \rightarrow \frac{C_1}{C_2}.$$

L'apparition de la *limite* de la teneur du dépôt en l'un de ses constituants ne s'interprète aucunement par cette théorie.

D'une manière générale, nous devons conclure que le cas du mélange de sels complexes de deux métaux se dérobe à tout traitement théorique valable. Déjà SAUERWALD, pour interpréter l'allure irrégulière de ses courbes « composition du dépôt en fonction de celle de l'électrolyte », dans le cas des cyanures complexes, invoquait la *répartition inégale du cyanure présent en solution entre les deux complexes*.

Nous croyons que ESSIN agit comme un théoricien pur en posant comme un principe qu'il compose ses électrolytes en mélangeant, selon des proportions qu'il affirme pouvoir fixer, les solutions de deux sels complexes.

Prenons comme exemple, le dépôt électrolytique de l'alliage Cuivre-Zinc en solution de cyanures. Si l'on ajoute des quantités croissantes de cupro-cyanure de potassium à une solution de cyanure double de zinc et de potassium, la teneur en cuivre des dépôts obtenus, dans des conditions données, par électrolyse de ces solutions tend vers une limite. Tout ceci peut s'expliquer si l'on accepte la possibilité d'une *modification chimique* des complexes en présence, modification telle que celle qu'exprime la réaction suivante :



L'addition de quantités massives de solution du sel de cuivre à la solution de sel de zinc a bien des chances de provoquer la for-

mation d'un nouveau sel complexe de ce dernier métal, plus riche ou moins riche en groupements (CNK). La chimie des complexes fourmille d'exemples de réactions de ce type.

En négligeant cette éventualité, qui échappait d'ailleurs à l'analyse mathématique, ESSIN ne peut plus appliquer sa théorie qu'aux mélanges de sels simples, *chimiquement stables*.

D'ailleurs, voici comment conclut ESSIN dans son mémoire [16] cité plus haut :

« Il faut noter encore ce qui suit :

« En établissant l'équation générale de la décharge simultanée d'ions choisis arbitrairement, nous avons admis une formule empirique générale quelconque pour les relations entre :

« 1° La pression électrolytique de dissolution et la densité de courant ;

« 2° La concentration des ions dans la couche voisine de l'électrode et la densité de courant :

$$\begin{aligned}P' &= P_0 \pm a_1 D \pm a_2 D^2 \pm \dots \\C' &= C_0 \mp b_1 D \mp b_2 D^2 \mp \dots\end{aligned}$$

« Ceci est dû à la généralité du problème posé, d'une part, et à l'absence d'une présentation mathématique de la théorie générale de la polarisation électrolytique d'autre part ».

Nous croyons avoir montré que c'est encore sur un autre plan que gît la difficulté principale : les deux sels réagissant l'un sur l'autre, ce n'est pas à une solution de deux espèces ioniques connues que l'on a affaire, mais à une solution d'au moins quatre espèces, peut-être déterminables, mais dont la proportion a bien des chances d'échapper à toute mesure.

Il paraît donc probable que l'investigation du dépôt électrolytique d'alliages restera, pendant longtemps encore, sur un plan empirique. Son traitement théorique présuppose la connaissance : d'une part, de la constitution des solutions mixtes de sels complexes ; d'autre part, celle des échanges d'ions entre les métaux et alliages et les solutions complexes. Ces problèmes n'ont même pas encore pu être abordés par la théorie.

III

Contribution à l'étude aux rayons X des alliages électrolytiques.

1^o Introduction et généralités.

a) INTÉRÊT DE CETTE ÉTUDE : L'analyse aux rayons X, dans le cas des alliages électrolytiques, est une précieuse méthode d'étude. Elle peut indiquer, en particulier, si le système cristallin est identique à celui du même métal traité thermiquement ; elle peut aussi, ce qui est encore mieux, permettre de savoir si les constantes du réseau cristallin sont les mêmes.

Relativement aux alliages, l'intérêt est plus grand : le processus électrolytique conduit-il à une simple juxtaposition, plus ou moins grossière, des métaux purs ? Notons d'ailleurs qu'un tel fait serait surprenant : les recherches de J. S. DUNN [18], J. L. HOYT [19], pour ne citer, à titre d'exemple, que des travaux ayant été effectués sur le système Cuivre-Zinc, ont démontré que les vitesses de diffusion, à la température ordinaire, ne sont pas négligeables entre métaux solides et que l'équilibre est d'autant plus rapidement atteint que les deux métaux en présence sont à un état plus divisé. Cette dernière condition est remplie par les métaux électrolytiques dont le grain est le plus souvent très fin.

L'examen du diagramme de rayons X d'un dépôt cathodique d'alliage permet de savoir si l'on a affaire à une solution solide : le diagramme est alors le même que celui du métal solvant, abstraction faite d'un décalage des raies dû au fait que l'insertion des atomes du métal dissous dans le métal solvant s'accompagne d'une modification des constantes de réseau de ce dernier. Si l'alliage renferme un véritable composé défini, l'apparition

d'un diagramme nouveau, différent de ceux des métaux purs, en est révélateur.

Enfin, l'aspect des lignes du diagramme permet d'apprécier grossièrement la taille des « grains » du dépôt (lignes ponctuées ou floues) ; de savoir s'il existe des orientations, décelées par un renforcement caractéristique des raies ; de dépister des distorsions du réseau cristallin ayant leur origine dans les violentes tensions mécaniques internes fréquentes dans les dépôts électrolytiques (les lignes le révèlent par un certain élargissement).

b) APPLICATION DE L'ANALYSE AUX RAYONS X A L'ÉTUDE DES MÉTAUX ET ALLIAGES ÉLECTROLYTIQUES : Les dépôts métalliques obtenus par voie électrolytique sont généralement à structure cristalline fine : les dimensions d'un cristal dépassent exceptionnellement 10^{-2} cm. et descendent facilement à 10^{-4} cm.

On sait (et on peut l'expliquer) (*) que les hauts potentiels cathodiques nécessaires pour précipiter les métaux à partir de solutions de sels complexes sont favorables à la formation de nombreux germes cristallins : le « grain » des métaux obtenus par électrolyse, sans précautions spéciales, de telles solutions est donc particulièrement fin.

Au moins dans une certaine mesure, l'arrangement de ces microcristaux est régi par le hasard : c'est donc la méthode de DEBYE et SCHERRER qui seule permettra d'obtenir les diagrammes. Pour l'étude générale de ces questions et la théorie de cette méthode, nous renvoyons aux ouvrages de J. J. TRILLAT [20] et de C. MAUGUIN [21], où l'on trouvera également la description du dispositif expérimental connu sous le nom de « cristallomètre ».

(*) Nous faisons allusion aux théories de VOLMER : le processus de formation d'un nouveau germe cristallin est énergétiquement d'un niveau plus élevé que le processus de simple insertion dans le réseau cristallin en accroissement. En solutions de sels simples, la probabilité pour que le premier processus se produise est réduite, l'énergie mise en jeu étant trop faible. Il n'en est plus de même dans les solutions de sels complexes, où les hauts potentiels cathodiques accroissent beaucoup la probabilité pour la formation de nouveaux germes.

2° Pratique expérimentale.

a) HISTORIQUE : Quelques auteurs ont entrepris l'étude aux rayons X d'alliages déposés électrolytiquement.

H. NAKAMURA [22] obtient électrolytiquement un alliage Cuivre-Zinc, et il montre qu'il a même structure et même constante de réseau que le laiton α de même composition obtenu par voie thermique (solution solide de Zinc dans le Cuivre).

H. KERSTEN et J. MAAS [23] ont démontré l'existence de laiton ϵ aux environs de 80 % de Zinc.

C. W. STILLWELL et ses collaborateurs [24, 25, 26], travaillant sur les Alliages Argent-Cadmium, concluent à l'existence de phases que la complexité des diagrammes ne leur a pas permis de mettre séparément en évidence.

A. ROUX et J. COURNOT [27] ont étudié les alliages Cuivre-Zinc, Cadmium-Argent et Cadmium-Nickel et concluent : « L'examen des résultats obtenus montre bien que les spectres des dépôts simultanés ne sont pas la superposition des spectres des métaux constituants. Les métaux s'unissent pour former soit des solutions, soit des combinaisons ».

G. FUSEYA et K. SASAKI [28] montrent que les alliages électrolytiques Fer-Chrome sont tout à fait comparables, au point de vue structure, aux alliages thermiques.

F. MARSCHAK et D. STEPANOV [29], NOBUYKI et NASU [30] ont travaillé sur les alliages Fer-Nickel et, aux domaines de stabilité près, ont trouvé les mêmes phases que dans les alliages thermiques.

H. KERSTEN [31] a trouvé la phase α (solution solide d'étain dans le cuivre) dans l'alliage formé par déplacement sur une lame d'étain plongée dans une solution de sulfate cuivrique.

b) TECHNIQUES SPÉCIALES : Pour étudier la structure d'un alliage thermique, on le réduit, par broyage, à l'état de poudre fine. Cette pulvérisation n'est pas toujours sans inconvénient : quand on veut étudier à la température ordinaire une phase stable seulement à température élevée (bronze β , par exemple), le simple travail mécanique de pulvérisation peut suffire à faire cesser la métastabilité grâce à laquelle cette phase subsistait. Il faut alors faire subir à la poudre un nouveau traitement thermique, sans toutefois la réagglomérer. A. WESTGREN et G. PHRAGMEN [32] ont utilisé

ces délicates techniques dans leur beau travail sur les alliages thermiques Cuivre-Etain.

Pareille difficulté n'est pas à craindre pour l'étude des alliages électrolytiques : par électrolyse, en milieu aqueux, on ne peut pas obtenir des phases stables seulement à température élevée, et que seule la trempe d'alliages thermiques de composition convenable permet d'obtenir, sous forme métastable, à la température ordinaire.

Pour que l'analyse aux Rayons X ait un sens, on doit connaître par ailleurs la composition chimique de l'alliage électrolytique soumis à cette investigation. Pour que les conclusions auxquelles on aboutit aient une valeur, l'homogénéité du dépôt, tant dans son épaisseur que dans sa surface, doit être aussi bonne que possible ; nous avons vu, dans le chapitre I, les difficultés qui surgissent à cet égard.

Les recherches poursuivies sur les alliages électrolytiques ont été presque toutes entreprises sur des dépôts minces, effectuées sur cathode plane : la pulvérisation d'un tel dépôt est impraticable. On peut alors, comme l'ont fait STILLWELL et ses collaborateurs [24, 25, 26], plier à 180° le dépôt et son support (cas d'un dépôt malléable et fortement adhérent) et faire tomber le faisceau de rayons X sur la courbe de très faible rayon ainsi obtenue. On peut aussi (cas d'un dépôt cassant) disposer l'échantillon plan bien au centre de la chambre de cristallomètre de façon que le faisceau de rayons X le frappe sous une incidence rasante convenable, et le faire osciller pour combattre l'influence des orientations sélectives éventuelles. Ainsi ont opéré, entre autres, ROUX et COURNOT, STILLWELL.

Le meilleur moyen serait évidemment de travailler sur un fil recouvert du dépôt d'alliage comme l'ont fait W. A. WOOD [33] dans son étude des dépôts de nickel électrolytique et F. MARSHAK et D. STEPANOV [29] pour l'étude des alliages Fer-Nickel. Mais, et ces derniers auteurs l'ont reconnu eux-mêmes, la composition d'alliages ainsi déposés, *même sous faible épaisseur*, est incertaine à deux ou trois pour cent près. Ceci peut s'expliquer aisément : pour obtenir de beaux diagrammes, le diamètre du faisceau incident de rayons X ne doit guère dépasser le millimètre, ce qui limite le diamètre du fil-cathode à cette valeur. La surface utile d'un tel fil est faible ; lorsque le dépôt électrolytique se forme sur cette cathode, l'augmentation de diamètre qui en résulte est très

notable en valeur relative, et l'accroissement de surface pratiquement impossible à déterminer à chaque instant. Etant donné l'influence primordiale de la densité de courant sur la composition du dépôt, cette dernière évolue continuellement.

Nous avons eu l'idée d'un artifice : le petit fil sur lequel porte l'investigation röntgenographique est juxtaposé à deux électrodes planes, le tout, situé dans le même plan, constituant en gros une cathode plane. Ce dispositif nous a donné toute satisfaction. Les cathodes auxiliaires, dont la surface est très grande vis-à-vis de celle du fil, font que l'augmentation relative de surface de l'ensemble dû à la formation du dépôt est négligeable. Il faut évidemment, comme toujours, que le dépôt reste lisse. L'alliage des grandes cathodes auxiliaires sert aux analyses chimiques.

3^o Application aux dépôts de Bronze (*).

a) ORIENTATION DU TRAVAIL : On sait depuis longtemps déposer électrolytiquement en épaisseur suffisante du laiton d'homogénéité satisfaisante ; en conséquence, nous avons vu que divers auteurs avaient examiné cet alliage aux rayons X. Par contre, la littérature est pratiquement inexistante touchant l'étude du bronze électrolytique. Cela tient, à notre sens, à ce qu'on ne savait déposer l'alliage Cuivre-Etain qu'en couche très mince et qu'aucun électrolyte, jusqu'à ces derniers temps, ne permettait d'obtenir un bon dépôt homogène.

Ayant pu préparer des dépôts corrects de bronze d'épaisseur dépassant largement le centième de millimètre, atteignant le dixième et quelquefois même le millimètre, il nous a été possible de songer à en déterminer la structure aux rayons X.

b) STRUCTURE DES BRONZES THERMIQUES : D'assez nombreux mémoires ont été publiés sur cette question. Nous citerons seulement le travail de A. WESTGREN et G. PHRAGMEN [32], qui nous paraît le plus complet.

(*) Nous tenons à remercier tout particulièrement ici Monsieur Georges CHAMPETIER, alors Chargé de Recherches à l'Institut de Biologie physico-chimique (Fondation E. de ROTHSCHILD), qui a bien voulu nous initier à la pratique de ces recherches et nous a permis de travailler avec l'installation dont il disposait.

Voici les structures et les constantes de réseau des phases observables dans le système Cuivre-Etain :

Cuivre pur : Cube à faces centrées. Arête $a = 3,60 \text{ \AA}$.

Phase α : Cube à faces centrées. Solution solide d'étain dans le cuivre. Phase observable à la température ordinaire. Arête du cube élémentaire à la saturation en étain : $a = 3,69 \text{ \AA}$ (pour environ 15 % d'étain en poids).

Phase β : Cube centré. Phase stable seulement au-dessus de $+600^\circ \text{ C}$. Arête du cube élémentaire $a = 2,97 \text{ \AA}$ (pour environ 25 % d'étain en poids).

Phase γ : Cube à faces centrées. Phase stable seulement au-dessus de $+550^\circ \text{ C}$. Composé défini correspondant, d'après WESTGREN et PHRAGMEN, à la formule $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$, et Cu_4Sn d'après d'autres auteurs. Arête du cube élémentaire : $a = 17,91 \text{ \AA}$ (pour environ 30 % d'étain en poids).

Phase ϵ : Structure hexagonale compacte. Phase observable jusqu'à la température ordinaire. Composé défini correspondant à la formule Cu_3Sn . Constantes du réseau : $a = 2,75 \text{ \AA}$, $c = 4,32 \text{ \AA}$ (pour environ 40 % d'étain en poids).

Phase η : Structure hexagonale, du type dit « Arséniure de Nickel », phase observable jusqu'à la température ordinaire. Composé défini correspondant à la formule CuSn . Constantes du réseau : $a = 4,19 \text{ \AA}$, $c = 5,09 \text{ \AA}$ (pour environ 65 % en poids).

Etain pur : Structure tétragonale. Constantes du réseau : $a = 5,82 \text{ \AA}$, $c = 5,09 \text{ \AA}$.

N. B. : La solubilité du cuivre dans l'étain est fort douteuse ; en admettant qu'elle existe (ce qui constituerait une nouvelle phase), elle est si faible qu'on peut la considérer comme négligeable.

Grâce à l'obligeance de M. Marcel BALLAY (*), qui nous a très aimablement procuré les divers alliages thermiques traités dont nous avons eu besoin, les diagrammes des diverses phases du système Cuivre-Etain ont pu être obtenus et nous les avons vérifiés par le calcul ; seule la phase γ ne put être repérée expérimentalement, l'appareillage dont nous disposions ne permettant pas de mettre en évidence la structure d'une maille élémentaire aussi grande.

(*) Que Monsieur Marcel BALLAY, Directeur du Service des Recherches du Centre d'Information du Nickel, veuille bien trouver ici l'expression de notre gratitude.

c) STRUCTURE DES BRONZES ÉLECTROLYTIQUES : Nous avons pu déceler, dans les bronzes électrolytiques que nous avons déposés et soumis à l'analyse aux rayons X, les phases α , ϵ et η . Comme on pouvait s'y attendre, les phases β et γ apparaissent totalement absentes.

Nous avons reproduit dans la planche les diaphragmes les plus caractéristiques.

Le diagramme n° 1 est celui du Cuivre électrolytique pur.

Le diagramme n° 2 est celui d'un bronze électrolytique à 10,2 % d'étain (en poids). Le réseau s'est dilaté très notablement. l'arête du cube élémentaire à faces centrées étant d'environ 3,67 Å au lieu des 3,60 qu'on trouve effectivement pour le cuivre d'après le diagramme n° 1.

Dans le diagramme n° 3 (bronze électrolytique à 24,3 % d'étain), les raies de la phase α sont toujours visibles, montrant l'existence de cette phase à son maximum de saturation $a = 3,69$ Å. Mais sont apparues de nombreuses raies qu'on peut attribuer à la phase ϵ et à de faibles quantités de phase η .

Dans les diagrammes 4, 5, 6, 7 et 8 (bronzes électrolytiques renfermant respectivement : 25,2, 27,3, 32,3, 37,0 et 38,4 % d'étain), on retrouve parfois des traces de phase α (diagramme n° 5) mais on y voit surtout les raies des phases ϵ et η . Le diagramme n° 8 est presque un spectre de phase ϵ pure. Il ressemble énormément au n° 9, qui a été obtenu sur un *bronze thermique* recuit à 40 % d'étain.

Un bronze électrolytique très riche en étain (44,7 %, diagramme n° 10), montre, à côté de nombreuses raies ϵ quelques raies de la phase η . (Ne pas prêter attention aux deux doublets situés entre les $\sin \theta$ 0,8 et 0,85, provenant de réflexions accidentelles à l'intérieur de la chambre du cristallomètre).

Enfin, le spectre n° 11 est celui d'un échantillon d'étain électrolytique pur. Il peut servir à montrer clairement qu'aucun des alliages soumis à l'analyse roentgenographique ne renfermait d'étain non allié à du cuivre : aucun des diagrammes ne montre trace de raies, même les plus intenses, de l'étain.

d) CONCLUSIONS : Les bronzes électrolytiques sont donc de véritables alliages, en tous points comparables à ceux que les méthodes thermiques permettent d'élaborer.

Malgré tous nos efforts, un certain nombre de raies des diagrammes de bronzes riches en étain (au delà de 20 %) n'ont pu

être attribuées aux spectres caractéristiques des phases α, ϵ et η (ni d'ailleurs des phases stables seulement aux températures élevées : β et γ). Nous avons pensé qu'elles pouvaient provenir d'impuretés introduites par le processus cathodique lui-même (hydroxydes, sels basiques, etc...). Un argument tend d'ailleurs à infirmer ces suppositions : de tels produits eussent été à peu près amorphes, et par conséquent, les raies produites eussent été très floues. Les sels existant dans les solutions d'électrolyse ont été examinés aux rayons X, en soumettant à cette investigation des fils de verre recouverts du dessicat de ces solutions. Les spectres de raies fines ainsi obtenus n'ont pas concordé avec les systèmes de raies incriminés.

Dans de telles conjonctures, nous en sommes réduits à envisager comme possible le fait que l'électrolyse peut conduire à l'obtention de phases, encore inconnues, **stables seulement à froid** (*).

Malheureusement, la vérification de cette supposition est difficile, et demanderait un travail que nous avons dû momentanément renoncer à entreprendre.

(*) Les métaux peuvent encore diffuser l'un dans l'autre à la température ordinaire. Nous avons déjà cité, à ce sujet, les travaux de J. S. DUNN [18] et de J. L. HOYT [19].

IV

Conclusions générales et résultats acquis.

1^o Dépôt électrolytique de laiton.

Dans le cas du dépôt de laiton, nous avons montré l'importance du rôle que joue l'anode (qu'elle soit constituée par un alliage ou par les métaux purs simplement juxtaposés) dans la marche de l'électrolyse. Nous croyons avoir montré, avec explications à l'appui, qu'une telle anode est le siège de polarisations déterminant une véritable « autorégulation » de sa propre « composition utile » (c'est-à-dire de la composition de la couche de l'électrode immédiatement en contact avec l'électrolyte) ; cette autorégulation tend à provoquer l'établissement d'un équilibre, pourvu toutefois que les conditions expérimentales (température, densité de courant, agitation) demeurent constantes dans le temps. A cet équilibre, l'anode se dissoudrait uniformément, la composition du dépôt cathodique et celle de l'électrolyte s'étant stabilisées à des valeurs dépendant de la composition de l'anode.

Si l'on se place dès le début de l'électrolyse dans les conditions observées à l'équilibre, on pourra, au moyen d'un type d'anode approprié et en maintenant les conditions d'électrolyse voulues, déposer à la cathode un alliage dont la composition n'évoluera pas au cours du temps. Malheureusement, il est pratiquement impossible de maintenir constantes les diverses conditions expérimentales. Mais nous avons montré que l'on peut parvenir à réduire au minimum les oscillations de la composition du dépôt autour de sa valeur d'équilibre : c'est déjà un important résultat.

2° Dépôt électrolytique de bronze.

La nature de l'évolution de l'électrolyte classique de CURRY, à base d'oxalates, est mise en évidence : il s'agit uniquement d'une oxydation de l'oxalate stanneux en oxalate stannique par l'oxygène de l'air, oxydation catalysée par les ions cuivriques existant dans la solution.

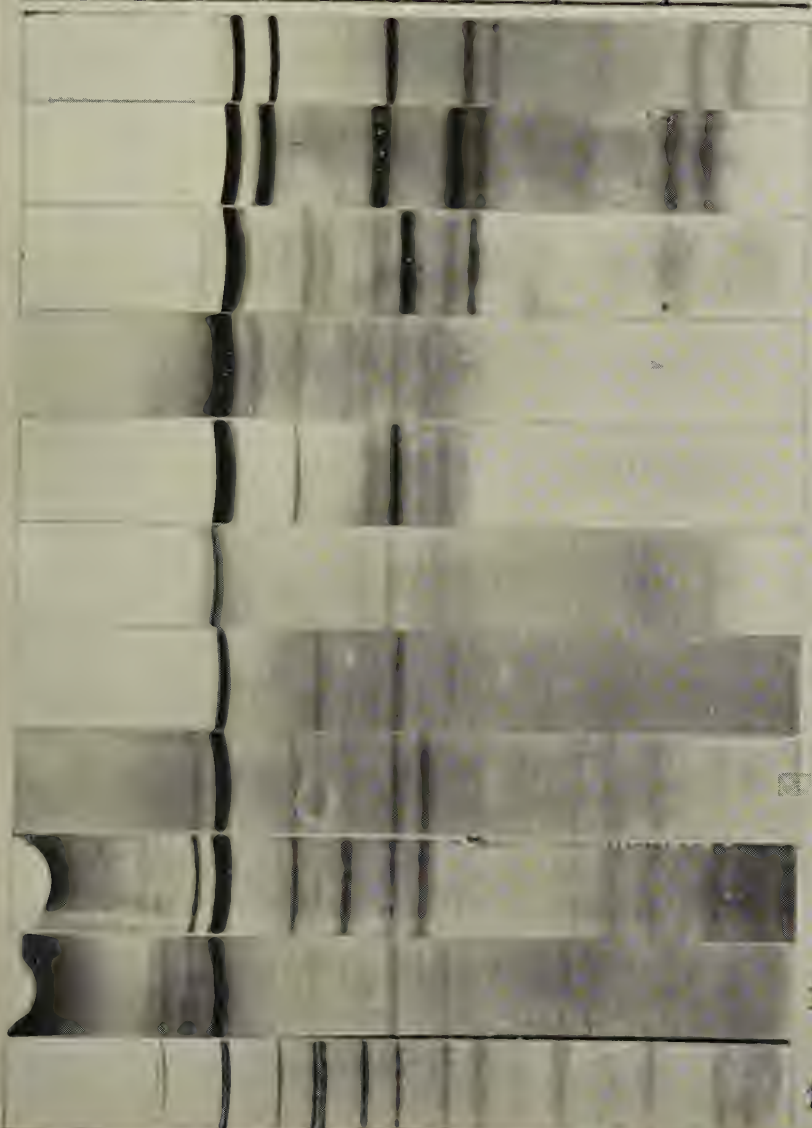
L'étude du comportement des anodes constituées soit par l'alliage soit par les métaux purs a été faite : les conclusions auxquelles on aboutit sont les mêmes que dans le cas du laiton. Nous avons réalisé un type d'électrolyte à partir duquel nous avons pu déposer des alliages d'homogénéité et d'épaisseur satisfaisantes. Il y a de grosses difficultés à réaliser des dépôts renfermant plus de 50 % d'étain ; mais il n'est pas impossible, que d'autres solutions puissent permettre d'obtenir des alliages plus riches, tout au moins en faibles épaisseurs.

3° Etude des bronzes électrolytiques aux rayons X.

Au moyen d'un artifice expérimental, nous avons pu réaliser sur un fil de diamètre suffisamment réduit des dépôts cathodiques de bronze de composition centésimale bien déterminée. Sous cette forme, les échantillons ont été soumis à l'analyse aux rayons X : nous avons pu ainsi montrer que les bronzes électrolytiques renfermaient toutes les phases, observées dans les alliages thermiques cuivre-étain, stables à la température ordinaire. Il est intéressant d'avoir clairement pu montrer, chose qu'on n'avait guère pu affirmer jusqu'à présent, que les bronzes électrolytiques renferment, à côté des solutions solides d'étain dans le cuivre, de véritables composés définis.

L'étude attentive des diagrammes obtenus a montré que, à côté des phases déjà observées dans les bronzes obtenus par voie thermique (les seuls qui aient été complètement étudiés au Rayons X), paraissaient exister des phases inconnues. Ces phases seraient stables seulement à froid, et seule l'électrolyse permettrait de les obtenir avec un rendement appréciable.

0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 sin. θ



BIBLIOGRAPHIE

1. HOTHERSALL (A. W.), CLARK (S. G.) et MACNAUGHTAN (D. J.). — *Journal of Electroplaters and Electrodepositors Technical Society*, **IX**, p. 101 (1933-34).
2. SAUERWALD. — *Z. anorg. Chem.*, **19**, p. 1846 (1906).
3. HOING (A.). — *Z. für Elektrochemie*, **22**, p. 286 (1916).
4. FERGUSON (A. L.) et STURDEVANT (E. G.). — *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **38**, p. 167 (1920).
5. CARL (R.). — *Z. für Elektrochem.*, **31**, p. 70 (1925).
6. ERNST (R. C.) et MANN (C. A.). — *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **61**, p. 363 (1932).
7. BÉCHARD (C.). — *C. R.*, **196**, p. 1480 (1933).
8. CURRY (B. E.). — *J. Physical chemistry*, **10**, p. 515 (1906).
9. TREADWELL (W.) et BECKH (E.). — Brevet allemand n° 290.090, 4 décembre 1913.
10. MATHERS (F. C.) et SOWDER (S.). — *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **37**, p. 525 (1920).
11. BÉCHARD (C.). — *C. R.*, **200**, p. 1737 (1935).
12. BAIER (S.) et MACNAUGHTAN (D. J.). — *Technical Publications of the International Tin Research and Development Council*, Series A, n° 27 (1936).
13. SCHAFER (H.) et ABEGG (R.). — *Z. für anorg. Chemie*, **45**, p. 293 (1905).
14. ESSIN (O.). — *Z. phys. Chemie*, **A 164**, p. 87 (1933).
15. ESSIN (O.). — *Z. phys. Chemie*, **A 171**, p. 341 (1934).
16. ESSIN (O.) et BALABAI (A.). — *J. de Chimie physique*, **31**, p. 559 (1934).
17. SAUERWALD. — *Z. anorg. Chem.*, **19**, p. 1846 (1906).
18. DUNN (J. S.). — *J. Chem. Soc. London*, **1926**, p. 2973 (1926).
19. HOYT (J. L.). — *Techn. Publ. Am. Inst. Mining Met. Eng.*, n° 128 (1928).
20. TRILLAT (J. J.). — *Conférence-Rapport de documentation sur la Physique*, n° 17. Presses universitaires de France, Paris (1930).
21. MAUGUIN (C.). — *Conférence-Rapport de documentation sur la Physique*, n° 6. Presses universitaires de France, Paris (1924).
22. NAKAMURA (H.). — *Chemical Abstracts*, **19**, p. 2430 (1925).
23. KERSTEN (H.) et MAAS (J.). — *J. phys. Chemistry*, **36**, p. 2175 (1932).
24. STILLWELL (C. W.). — *Metal Industry (N.-Y.)*, **31**, p. 47 (1933).
25. STILLWELL (C. W.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, p. 2583 (1932).

26. STILLWELL (C. W.) et FEINBERG (H. I.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, p. 1864 (1933).
 27. ROUX (A.) et COURNOT (J.). — *C. R.*, **186**, p. 1733 (1928).
 28. FUSEYA (G.) et SASAKI (K.). — *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **59**, p. 445 (1931).
 29. MARSCHAK (F.) et STEPANOV (D.). — *Z. für Elektrochemie*, **41**, p. 599 (1935).
 30. NOBUKI et NASU. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, **7**, p. 305 (1932).
 31. KERSTEN (H.). — *Chemical Abstracts*, **26**, p. 3216 (1932).
 32. WESTGREN (A.) et PHRAGMEN (G.). — *Z. für anorg. und allgem. Chemie*, **175**, p. 80 (1928).
 33. WOOD (W. A.). — *Trans. of the Faraday Soc.*, **XXXI**, p. 1248 (1935) et aussi : *Phil. Mag. and J. of Science*, **20**, p. 964 (1935).
-

REMERCIEMENTS

Messieurs Charles MARIE et René AUDUBERT, successivement directeurs du Laboratoire d'Electrochimie de l'Ecole pratique des Hautes Etudes, voudront bien trouver ici mes remerciements pour la bienveillance qu'ils ont manifestée à mon égard.

Ma reconnaissance est acquise d'une façon toute particulière à M. le Dr N. THON, qui s'intéressa de bout en bout à mon travail et fut, grâce à son expériences de la recherche scientifique, l'initiateur qui m'évita bien des tâtonnements.

Les recherches relatives aux alliages Cuivre-Etain on été poursuivies avec l'appui de l'International Tin Research and Development Council, de Londres ; La dotation que me fit accorder et renouveler pendant plusieurs années M. D. J. MACNAUGHTAN, Directeur des Recherches de cet organisme, me permit de les mener à bien. C'est avec plaisir que j'exprime ici à M. D. J. MACNAUGHTAN ma gratitude pour l'intérêt qu'il prit à mes recherches et à leurs résultats.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Réactions chimiques
entre métaux à l'état solide.

Vu et approuvé :

Paris, le 19 Juin 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

